

SEPARATOR FOR FUEL CELLS OF SOLID POLYELECTROLYTE TYPE AND PROCESSES OF THE PRODUCTION THEREOF

Publication number: WO9702612

Publication date: 1997-01-23

Inventor: SAITO KAZUO (JP); HAGIWARA ATSUCHI (JP);
TANNO FUMIO (JP)

Applicant: NISSHIN SPINNING (JP); SAITO KAZUO (JP);
HAGIWARA ATSUCHI (JP); TANNO FUMIO (JP)

Classification:

- international: C04B35/536; H01M8/02; C04B35/536; H01M8/02;
(IPC1-7): H01M8/02

- european: C04B35/536; H01M8/02C2C

Application number: WO1996JP01859 19960704

Priority number(s): JP19950194333 19950705

Also published as:



EP0784352 (A1)

EP0784352 (A4)

EP0784352 (B1)

Cited documents:



JP1154467

JP1311570

JP60090807

JP62059508

JP4214072

Report a data error here

Abstract of WO9702612

A separator for fuel cells of solid polyelectrolyte type which overcomes the disadvantages of the prior art, is lightweight, can be slotted easily, and exhibits high gas barrier properties; and processes for the production thereof. The separator is of the type to be sandwiched between gas diffusion electrodes of the fuel cell and characterized by being made of the carbonaceous composite material comprising expanded graphite particles which have a mean particle diameter of 5 to 12 μm and at least 80 % of which have diameters falling within the range of 0.1 to 20 μm and a thermoplastic or thermosetting resin or a sinter thereof, wherein the graphite particles are dispersed in the resin or sinter thereof, and having slots for feeding oxidant gas or fuel gas on one or both surfaces thereof. The separator can be produced by mixing a thermoplastic or thermosetting resin with the above-specified expanded graphite particles, pressure-molding the obtained mixture at ordinary temperature to 400 DEG C and forming slots of feeding oxidant gas or fuel gas on one or both surfaces of the resulting carbonaceous composite material, or by mixing a thermosetting resin with the above graphite particles, pressure-molding the obtained mixture at ordinary temperature to 400 DEG C, firing the resulting molding in a nonoxidizing atmosphere at 700 to 3000 DEG C to form a carbonaceous composite material, and forming slots for feeding oxidant gas or fuel gas on one or both surfaces of the material, or by mixing a thermosetting resin with the above graphite particles, pressure-molding the obtained mixture at ordinary temperature to 400 DEG C, forming slots for feeding oxidant gas or fuel gas on one or both surfaces of the obtained molding, and firing the resulting slotted molding in a nonoxidizing atmosphere at 700 to 3000 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑤ Int. Cl.7:
H 01 M 8/02

⑨⑦ **EP 0 784 352 B 1**

⑩ **DE 696 11 778 T 2**

DE 696 11 778 T 2

- | | | |
|----|---|----------------|
| ②① | Deutsches Aktenzeichen: | 696 11 778.9 |
| ⑥⑤ | PCT-Aktenzeichen: | PCT/JP96/01859 |
| ⑥⑥ | Europäisches Aktenzeichen: | 96 922 230.6 |
| ⑥⑦ | PCT-Veröffentlichungs-Nr.: | WO 97/02612 |
| ⑥⑧ | PCT-Anmeldetag: | 4. 7. 1996 |
| ⑥⑧ | Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: | 23. 1. 1997 |
| ⑥⑧ | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 16. 7. 1997 |
| ⑥⑧ | Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 14. 2. 2001 |
| ⑥⑧ | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 13. 6. 2001 |

- | | | | | |
|----|---------------------------|---|--------------|----|
| ③① | Unionspriorität: | 19433395 | 05. 07. 1995 | JP |
| ⑦③ | Patentinhaber: | Nisshinbo Industries, Inc., Tokio/Tokyo, JP | | |
| ⑦④ | Vertreter: | Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München | | |
| ⑥④ | Benannte Vertragsstaaten: | DE, FR, GB | | |

- ⑦② Erfinder:
SAITO, Kazuo, Tokyo 123, JP; HAGIWARA, Atsuchi,
Tokyo 123, JP; TANNO, Fumio, Tokyo 123, JP

⑤④ **SEPARATOR FÜR FESTSTOFFPOLYELEKTROLYTBRENNSTOFFZELLEN UND DESSEN HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 11 778 T 2

200201

96 922 230.6
NISSHINBO INDUSTRIES, Inc.
03972-97

5 SEPARATOR FÜR FESTSTOFFPOLYELEKTROLYTBRENNSTOFFZELLEN
UND DESSEN HERSTELLUNG

Technisches Gebiet

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Trennelement bzw. Separator für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen und Verfahren zur Herstellung desselben.

● **Stand der Technik**

- 15 Brennstoffzellen besitzen ausgezeichnete Merkmale, wie (1): es ist praktisch nicht erforderlich, irgendeinen fossilen Brennstoff zu verwenden, welcher in einer nicht allzu fernen Zukunft erschöpft sein kann, (2): es wird praktisch kein Geräusch bei der Erzeugung von Elektrizität erzeugt, und (3): die Energierückgewinnung ist hoch im Vergleich mit den Fällen anderer Verfahren der Elektrizitätserzeugung. Daher wird der Einsatz von Brennstoffzellen in relativ kleinen
20 Kraftanlagen in Gebäuden oder Fabriken untersucht.

Von den Brennstoffzellen funktionieren Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen bei niedrigen Temperaturen und bringen kein Korrosionsproblem von Zellenteilen mit sich im Vergleich mit anderen Typen von Brennstoffzellen und können außerdem einen relativ großen elektrischen
25 Strom bei niedrigen Betriebstemperaturen erzeugen. Deshalb gewinnen Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen als ein Substitut für Innenverbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen an Aufmerksamkeit.

- In Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen übernimmt das darin als eine Komponente verwendete
30 Trennelement die Rolle (a) des Vorsehens eines Durchgangs für in die Brennstoffzelle eingespeistes reaktives Gas, (b) des Übertragens der in der Brennstoffzelle erzeugten Elektrizität nach außen und (3) des Ableitens bzw. Verteilens der in der Brennstoffzelle erzeugten Wärme. Um diese Aufgaben zu erfüllen, muß das Trennelement den Anforderungen eines leichten Gewichts, einer hohen Gas-Sperrschicht-Eigenschaft und einer leichten Schneidbarkeit für die Rinnenbil-
35 dung genügen.

20 02 01

Das in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen verwendete Trennelement wurde bislang aus mit einem Harz (z. B. Phenolharz) imprägnierten Graphit oder Graphit mit einer darauf gebildeten glasigen Kohlenstoffschicht in Hinsicht auf die Verarbeitbarkeit und die Kosten hergestellt.

- 5 Der mit einem Harz imprägnierte Graphit ist teuer aufgrund des Imprägnierungsschritts, und das Trocknen muß oftmals wiederholt werden, um zu ermöglichen, daß der Graphit die gewünschte Gas-Sperrschicht-Eigenschaft besitzt. Weiterhin besitzt der Graphit eine hohe Dichte aufgrund der hohen Dichte von Graphit und läßt das Gesamtgewicht der Brennstoffzelle groß werden.
- 10 Der Graphit mit einer darauf gebildeten glasigen Kohlenstoffschicht erfordert ein kompliziertes Verfahren und ist teuer aufgrund des Imprägnierungsschritts, und das Trocknen wird oftmals im Falle des mit einem Harz imprägnierten Graphits mit einem Harz imprägniert und wird anschließend in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre gebrannt. Ferner besitzt der Graphit eine hohe Dichte aufgrund der hohen Dichte von Graphit und läßt das Gesamtgewicht der Brennstoffzelle
- 15 groß werden.

Es wird in Erwägung gezogen, glasartigen Kohlenstoff als Material für ein Trennelement zu verwenden, wie dies bei Phosphorsäure-Brennstoffzellen geschieht. In diesem Fall ist glasartiger Kohlenstoff leichter als Graphit, und das Gesamtgewicht der Brennstoffzelle ist gering. Allerdings ist glasartiger Kohlenstoff teuer und zudem zerbrechlich, was die Rinnenbildung darin sehr

20 schwierig macht und hohe Verarbeitungskosten erfordert.

● Daher war es notwendig, ein Trennelement für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen zu entwickeln, welches leicht ist, leicht mit Rinnen versehen werden kann und eine hohe Gas-

25 Sperrschicht-Eigenschaft besitzt.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Lösung der obengenannten Probleme des Stands der Technik und die Bereitstellung (1) eines Trennelements für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, welches leichtgewichtig ist, leicht mit Rinnen versehen werden kann und eine hohe Gas-

30 Sperrschicht-Eigenschaft besitzt, und (2) von Verfahren zur Herstellung eines solchen Trennelements.

20.02.00

Beschreibung der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird mit einem Trennelement mit den Merkmalen von Anspruch 1 und einem Verfahren mit den Merkmalen von mindestens einem der Ansprüche 2,4 oder 5 erreicht.

5 Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der jeweiligen Unteransprüche.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Trennelement für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, eingefügt zwischen den Gasdiffusionselektroden der Brennstoffzelle, welches auf mindestens einer Seite eine Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases aufweist, wobei das Trennelement aus Kohlenstoffkompositmaterial besteht, umfassend (a) ein expandiertes Graphitpulver und (b) ein thermoplastisches Harz oder ein wärmehärtbares Harz oder ein gebranntes Produkt des wärmehärtbaren Harzes, und das expandierte Graphitpulver (a) in der Komponente (b) dispergiert ist, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm haben, bereitgestellt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen bereitgestellt, welches das Mischen eines wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes und eines expandierten Graphitpulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials und das anschließende Bilden einer Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite des Kohlenstoffkompositmaterials umfaßt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen bereitgestellt, welches das Mischen eines wärmehärtbaren Harzes und eines expandierten Graphitpulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C und das Brennen des geformten Materials bei 700 - 3000°C in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials und das anschließende Bilden ei-

200201

ner Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite des Kohlenstoffkompositmaterials umfaßt; oder ein Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, welches das Mischen eines wärmehärtbaren Harzes und eines expandierten Graphitpulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C unter Erhalt eines geformten Materials und das Ausbilden einer Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite des geformten Materials und das anschließende Brennen des geformten Materials bei 700 - 3000°C in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre umfaßt.

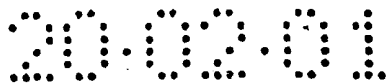
Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung führten eine Untersuchung durch, um das obenstehende Ziel zu erreichen und fanden heraus, daß expandiertes Graphit mit speziellen Teilchendurchmessern eine ausgezeichnete Mischbarkeit mit einem wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harz besitzt. Basierend auf der Idee, daß, wenn eine Mischung eines solchen expandierten Graphits und eines wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes (diese weisen eine gute Mischbarkeit auf) geformt wird, könnte ein Trennelement für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen erhalten werden, welches leicht ist, leicht mit Rinnen versehen werden kann und eine hohe Gas-Sperrschicht-Eigenschaft besitzt, führten die Erfinder der vorliegenden Anmeldung weitere Untersuchungen durch. Als ein Ergebnis davon wurde die vorliegende Erfindung bewerkstelligt.

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete expandierte Graphit unterliegt keiner speziellen Einschränkung bezüglich des Rohmaterials. Das Rohmaterial kann jegliches bei der Herstellung von expandiertem Graphit gewöhnlicherweise verwendete Rohmaterial, wie natürlicher Graphit, pyrolytischer Graphit, Kish-Graphit oder dergleichen, sein.

Die Herstellung von expandiertem Graphit aus dem obenstehenden Rohmaterial kann durch ein bekanntes Verfahren durchgeführt werden. Zum Beispiel wird konzentrierte Schwefelsäure mit



Wasserstoffperoxid unter Bildung von Peroxomonoschwefelsäure gemischt; es wird als Rohmaterial Graphit unter Umrühren hinzugegeben, wodurch für etwa 1 Stunde bis 1 Tag eine Reaktion herbeigeführt wird; und das umgesetzte Graphit wird in einem Inertgas auf 500 - 1000°C erwärmt.

5

Übrigens kann der in der vorliegenden Erfindung verwendete expandierte Graphit expandierter Graphit sein, welcher bei der obenstehenden Herstellung von expandiertem Graphit unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid durch Zugabe von mindestens einem Oxidationsmittel, gewählt aus Perchlorsäure, einem Perchlorsäuresalz und Ammoniumwasserstoffperoxodisulfat, erhalten wird (japanische Patentanmeldung Kokai (offengelegt) 10 Nr. 16406/1994]. Es handelt sich insbesondere um expandierten Graphit, welcher durch Zugabe von 15 % Ammoniumwasserstoffperoxodisulfat zu einer Mischung aus 320 Gewichtsteilen von 95 Gew.-%iger konzentrierter Schwefelsäure und 4 Gewichtsteilen von 62 %igem Wasserstoffperoxid, Vermischen unter Kühlung auf 20°C oder niedriger, Zugabe von natürlichem 15 Graphit zu der Mischung, wodurch eine 24-stündige Reaktion herbeigeführt wird, und Brennen des Reaktionsprodukts bei bis zu 1000°C in Stickstoffgas erhalten wird.

20

Das wie obenstehend hergestellte expandierte Graphit wird gemahlen und erforderlichenfalls auf die gewünschte Teilchengröße und die gewünschten Teilchendurchmesser gebracht. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete expandierte Graphit muß einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 µm aufweisen, und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des Graphitpulvers müssen Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 µm aufweisen.

25

30

Wenn der mittlere Teilchendurchmesser des in der vorliegenden Erfindung verwendeten expandierten Graphits kleiner als 5 µm ist, ist das Eindringen des wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes in den Zwischenraum zwischen den expandierten Graphitteilchen schwierig, was zu einer sehr niedrigen Gas-Sperrschicht-Eigenschaft führt. Wenn der mittlere Teilchendurchmesser größer als 12 µm ist, ist das Ausfüllen des Zwischenraums zwischen den expandierten Graphitteilchen mit dem wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harz ungenügend, was (1) zu einer sehr niedrigen Gas-Sperrschicht-Eigenschaft und (2) einer verminderten Packungsdichte führt, was eine unzureichende elektrische Verbindung und ein sich daraus resultierendes niedriges elektrisches Leitvermögen herbeiführt.

20.02.01

Weiterhin ist es erforderlich, daß mindestens 80 % der gesamten Teilchen des in der vorliegenden Erfindung verwendeten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm besitzen. Im allgemeinen weist expandiertes Graphit, welches gemahlen wird und erforderlichenfalls auf die gewünschte Teilchengröße und die gewünschten Teilchendurchmesser gebracht wird, eine Teilchengrößenverteilung auf, bei welcher der mittlere Teilchendurchmesser zu einem Verteilungspeak führt. Bei dem vorliegenden expandierten Graphit jedoch ist es, wenn dessen gesamte Pulverteilchen auf ihre Teilchengrößenverteilung hin gemessen werden, erforderlich, daß mindestens 80 % der gesamten Pulverteilchen Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm besitzen und weniger als 20 % der gesamten Pulverteilchen Teilchendurchmesser von kleiner als 0,1 μm oder größer als 20 μm haben.

Es ist überflüssig darauf hinzuweisen, daß in dem vorliegenden expandierten Graphit die gesamten Pulverteilchen Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm oder von einem noch schmaleren Bereich haben können.

Wenn der Peak der Teilchengrößenverteilung niedriger ist, nimmt die Gesamtzahl der Teilchen mit Teilchendurchmessern von kleiner als 0,1 μm und größer als 20 μm zu. Wenn der Peak der Teilchengrößenverteilung sich in irgendeine Richtung bewegt, nimmt die Zahl der Graphitteilchen mit Teilchendurchmessern von kleiner als 0,1 μm oder größer als 20 μm zu. Wenn die Zahl der Teilchen mit Teilchendurchmessern von kleiner als 0,1 μm zunimmt, nimmt der Oberflächenbereich des expandierten Graphitpulvers zu, wodurch die Dicke des zwischen den expandierten Graphitteilchen vorhandenen Harzes kleiner wird und das resultierende Trennelement eine verminderte Gas-Sperrschicht-Eigenschaft besitzt. Wenn die Zahl der Graphitteilchen mit Teilchendurchmessern von größer als 20 μm zunimmt, kann ein Teil der Graphitteilchen an der Oberfläche des resultierenden Trennelements freiliegen und die Zahl der zwischen den expandierten Graphitteilchen gebildeten Harzschichten ist gering, wodurch ein Trennelement mit einer niedrigen Gas-Sperrschicht-Eigenschaft erhalten wird.

Das obenstehend erwähnte Mahlen von expandiertem Graphit kann durch ein beliebiges bekanntes Verfahren, wie in einem Mixer, einer Strahlmühle, einer Kugelmühle, einer Stiftmühle, Griefermahlen oder dergleichen durchgeführt werden. Das Bringen des gemahlten expandierten Graphit auf die gewünschte Teilchengröße und die gewünschten Teilchendurchmesser kann durch ein Siebverfahren, wie ein Vibrationssieb, eine Rotex-Siebvorrichtung, eine Ultrachall-Siebvorrichtung (sonic sifter), eine Mikroklassier-Vorrichtung, eine Druckluftwirbel-Klassier-
vorrichtung oder dergleichen durchgeführt werden.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete thermoplastische Harz unterliegt keiner speziellen Einschränkung und schließt bekannte Harze, wie Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethersulfon, Polycarbonat, Polyoxamethylen, Polyamid, Polyimid, Polyamidimid, Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Fluorharz, Polyphenylsulfon, Polyetheretherketon, Polysulfon, Polyetherketon, Polyarylat, Polyetherimid, Polymethylpenten und dergleichen ein.

Das in der vorliegenden Erfindung verwendete wärmehärtbare Harz unterliegt keiner speziellen Einschränkung und schließt bekannte Harze, wie Polycarbodiimidharz, Phenolharz, Furfurylalkoholharz, Cellulose, Epoxyharz, Harnstoffharz, Melaminharz und dergleichen ein.

Das thermoplastische Harz oder das wärmehärtbare Harz kann in der Form eines Pulvers oder einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel verwendet werden.

Das Trennelement der vorliegenden Erfindung kann durch Bilden der Hauptkomponenten, d. h. eines expandierten Graphitpulvers und eines Harzes zu einem Kompositmaterial gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

Genau gesagt, zuerst werden ein expandiertes Graphitpulver und ein Harz, die beide obenstehend genannt sind, vermischt unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials. Dieser Mischschritt kann durch ein gewöhnliches industrielles Verfahren, wie mit einem Rührstab, einer Knetvorrichtung, einer Kugelmühle, einer Probenmühle, einer Mischvorrichtung, einem statischen Mischer, einem Bandmischer oder dergleichen durchgeführt werden.

Das Mengenverhältnis von expandiertem Graphit und dem Harz kann in Abhängigkeit beispielsweise von den für das gewünschte Trennelement erforderlichen Eigenschaften ermittelt werden. Das Mengenverhältnis kann beispielsweise 10 - 1000 Gewichtsteile des Harzes pro 100 Gewichtsteile des expandierten Graphitpulvers betragen. Wenn die Menge des Harzes geringer als 10 Gewichtsteile ist, besitzt das resultierende Trennelement eine verminderte Festigkeit und eine verminderte Gas-Undurchlässigkeit. Wenn die Menge des Harzes größer als 1000 Gewichtsteile ist, weist das resultierende Trennelement ein unzureichendes elektrisches Leitvermögen auf.



Als nächstes wird die Mischung unter Druck gesetzt, um die Harzkomponente zwischen den Teilchen des expandierten Graphitpulvers eindringen zu lassen, und im Anschluß wird die Mischung unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials der vorliegenden Erfindung geformt. Dieses Formen kann durch ein bekanntes Verfahren, wie Druckformen, hydrostatisches Druckformen, Extrusionsformen, Transferpressen, Einspritzdruckformen, Spritzgießen, Riemenpressen, Preßwärmen, Walzpressen oder dergleichen durchgeführt werden. Bei diesem Formen kann die Mischung zu der gewünschten Form geformt werden; oder es kann vor dem Formen der Mischung ein Lösungsmittel zugesetzt werden, so daß die Mischung zu Granalien von beispielsweise 20 µm bis 2 µm Durchmesser für eine höhere Formbarkeit granuliert werden kann.

Die Formungstemperatur kann in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Harzes gewählt werden, ist aber in der Regel Raumtemperatur bis 400°C. Nach dem Formen kann eine Wärmebehandlung angewandt werden, um das geformte Material chemisch zu stabilisieren.

Das Trennelement der vorliegenden Erfindung kann durch Bilden einer Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittelgases oder eines Brenngases in alle Bereiche der Gasdiffusionselektroden auf mindestens einer Seite des Kohlenstoffkompositmaterials hergestellt werden. Die Form und die Größe der Rinne kann in Abhängigkeit beispielsweise von den für das gewünschte Trennelement erforderlichen Eigenschaften bestimmt werden.

Bezüglich der obenstehenden Mischung zwischen expandiertem Graphit und Harz kann die Mischung zwischen expandiertem Graphit und wärmehärtbarem Harz in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre gebrannt werden. Die Brenntemperatur beträgt 700 - 3000°C, vorzugsweise 1000 - 2500°C in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre. Wenn die Brenntemperatur niedriger als 700°C ist, besitzt das resultierende Kompositmaterial kein spürbar höheres elektrisches Leitvermögen als dasjenige des geformten Kompositmaterials, welches nicht einem Brennen unterworfen wurde. Eine Brenntemperatur von höher als 3000°C ruft eine starke Evakuierung des Brennofens hervor und eignet sich nicht für die Herstellung in der Praxis.

Die obenstehende Rinne kann unabhängig von dem verwendeten Harz durch Bilden einer Form, so daß eine Rinne gebildet wird, oder durch mechanisches Verarbeiten des Kohlenstoffkompositmaterials ausgebildet werden.

Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen ausführlicher beschrieben.

Beispiel 1

- 5 Expandiertes Graphit (dessen mittlerer Teilchendurchmesser war $7\text{ }\mu\text{m}$ und mindestens 80 % der gesamten Pulverteilchen hatten Teilchendurchmesser von $0,1 - 20\text{ }\mu\text{m}$) und ein Polycarbodiimidharz wurden in den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen vermischt. Die Mischungen wurden bei 150°C bei einem Druck von 100 kg/cm^2 geformt. Jedes der geformten Materialien wurde einer Rinnenbildung unterzogen, um die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-
10 Brennstoffzellen herzustellen, gefolgt von einem Messen der Dichte, der Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit. Die Dichte wurde durch Ausschneiden einer Tafel von $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (Dicke) aus dem Trennelement und Messen des Volumens und des Gewichts der Tafel gemessen. Die Gasdurchlässigkeit wurde durch Ausschneiden einer Tafel von $120\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ (Dicke) aus dem geformten Material und Messen der Stickstoffgasdurchlässig-
15 keit der Tafel entsprechend der in JIS K 7126 spezifizierten Druckunterschiedsmethode gemessen. Die Rinnenbildungsfähigkeit wurde durch Herstellen einer Tafel von $120\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (Dicke), Ausbilden einer Rinne von 1 mm (Tiefe) $\times 5\text{ mm}$ (Breite) in der Tafel durch mechanische Bearbeitung und Begutachtung von deren Aussehen gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

20

Tabelle 1

	Beispiel		
	1-1	1-2	1-3
Brenntemperatur	Kein Brennen		
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz			
Polycarbodiimid	10	100	1000
Phenol			
Polypropylen			
Polytetrafluorethylen			
Dichte	1,2	1,34	1,5
Stickstoffgasdurchlässigkeit ($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}\text{atmN}_2$)	1×10^{-2}	1×10^{-5}	1×10^{-7}
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	gut

Beispiel 2

Dasselbe expandierte Graphit, wie in Beispiel 1 verwendet, und ein Phenolharz wurden in den in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzungen vermischt. Die Mischungen wurden bei 150°C bei einem Druck von 100 kg/cm² geformt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

	Beispiel		
	2-1	2-2	2-3
Brenntemperatur	Kein Brennen		
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz			
Polycarbodiimid			
Phenol	10	100	1000
Polypropylen			
Polytetrafluorethylen			
Dichte	1,16	1,29	1,46
Stickstoffgasdurchlässigkeit (cm ³ cm ⁻² min ⁻¹ atmN ₂)	1 x 10 ⁻²	5 x 10 ⁻⁴	6 x 10 ⁻⁶
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	gut

Beispiel 3

Dasselbe expandierte Graphit, wie in Beispiel 1 verwendet, und ein Polypropylenharz wurden in den in Tabelle 3 aufgeführten Zusammensetzungen vermischt. Die Mischungen wurden bei 180°C bei einem Druck von 100 kg/cm² geformt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

	Beispiel		
	3-1	3-2	3-3
Brenntemperatur	Kein Brennen		
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz			
Polycarbodiimid			
Phenol			
Polypropylen	10	100	1000
Polytetrafluorethylen			
Dichte	1,05	1,12	1,07
Stickstoffgasdurchlässigkeit ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1} \text{atmN}_2$)	2×10^{-2}	2×10^{-4}	2×10^{-7}
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	gut

Beispiel 4

5

Dasselbe expandierte Graphit, wie in Beispiel 1 verwendet, und ein Polytetrafluorethylen wurden in den in Tabelle 4 aufgeführten Zusammensetzungen vermischt. Die Mischungen wurden bei 330°C bei einem Druck von 100 kg/cm² geformt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Beispiel		
	4-1	4-2	4-3
Brenntemperatur	Kein Brennen		
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz			
Polycarbodiimid			
Phenol			
Polypropylen			
Polytetrafluorethylen	10	100	1000
Dichte	1,06	1,11	1,13
Stickstoffgasdurchlässigkeit ($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}\text{atmN}_2$)	1×10^{-3}	2×10^{-5}	2×10^{-7}
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	gut

Beispiel 5

5

Die in den Beispielen 1 - 2 gezeigte Zusammensetzung (expandiertes Graphit/Polycarbodiimid = 100 Gewichtsteile/100 Gewichtsteile) wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 geformt. Das geformte Material wurde bis zu der in Tabelle 5 aufgeführten Temperatur in einer Inertgasatmosphäre gebrannt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen gebrannten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 5 aufgeführt.

20.02.01

Tabelle 5

	Beispiel		
	5-1	5-2	5-3
Brenntemperatur (°C)	1000	2000	2500
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz			
Polycarbodiimid	100	100	100
Phenol			
Polypropylen			
Polytetrafluorethylen			
Dichte	1,38	1,42	1,3
Stickstoffgasdurchlässigkeit (cm ³ cm ⁻² min ⁻¹ atmN ₂)	8 x 10 ⁻⁶	2 x 10 ⁻⁶	8 x 10 ⁻⁶
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	gut

Vergleichsbeispiel 1

5

Expandiertes Graphit (dessen mittlerer Teilchendurchmesser war 100 µm und 20 % der gesamten Pulverteilchen hatten Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 µm) und ein Polycarbodiimidharz wurden in der in Tabelle 6 aufgeführten Zusammensetzung vermischt. Die Mischung wurde bei 150°C bei einem Druck von 100 kg/cm² geformt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

15 Vergleichsbeispiel 2

20

Das in Vergleichsbeispiel 1 verwendete geformte Material wurde bis zu 1000°C in Stickstoffgas gebrannt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Expandiertes Graphit (dessen mittlerer Teilchendurchmesser war $0,5 \mu\text{m}$ und 20 % der gesamten Pulverteilchen hatten Teilchendurchmesser von $0,1 - 20 \mu\text{m}$) und ein Polycarbodiimidharz wurden in der in Tabelle 6 aufgeführten Zusammensetzung vermischt. Die Mischung wurde bei 150°C bei einem Druck von 100 kg/cm^2 geformt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung des erhaltenen geformten Materials hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

	Vergleichsbeispiele		
	1	2	3
Brenntemperatur ($^\circ$)	Kein Brennen	1000	Kein Brennen
Expandierter Graphit	100	100	100
Harz (Polycarbodiimid)	10	100	1000
Dichte	1,25	1,21	1,23
Stickstoffgasdurchlässigkeit ($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}\text{atmN}_2$)	0,2	1	0,3
Rinnenbildungsfähigkeit	gut	gut	Zerbrechlich, Rinnenbildung unmöglich

Vergleichsbeispiel 4

Graphite mit einer Dichte von $2,0 \text{ g/cm}^3$ oder $1,7 \text{ g/cm}^3$ wurden mit Polycarbodiimidharz imprägniert. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung der Graphite hergestellt, und die Trennelemente wurden bezüglich der Dichte, der Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

	Vergleichsbeispiele	
	4-1	4-2
Brenntemperatur (°C)	Kein Brennen	Kein Brennen
Dichte	1,7	2
Stickstoffgasdurchlässigkeit (cm ³ cm ⁻² min ⁻¹ atmN ₂)	90	0,4
Rinnenbildungsfähigkeit	Gut	Gut

Vergleichsbeispiel 5

Mit Rinnen versehene Graphite mit einer Dichte von 1,7 g/cm³ oder 2,0 g/cm³ wurden mit einem Polycarbodiimidharz beschichtet und anschließend bei 1500°C in einer Stickstoffgasatmosphäre gebrannt. Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung der mit Rinnen versehenen Graphite hergestellt, und die Trennelemente wurden hinsichtlich der Dichte, der Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

	Vergleichsbeispiele	
	5-1	5-2
Brenntemperatur (°C)	1500	Kein Brennen
Dichte	1,7	2
Stickstoffgasdurchlässigkeit (cm ³ cm ⁻² min ⁻¹ atmN ₂)	9	4 x 10 ⁻⁵
Rinnenbildungsfähigkeit	Gut	Gut

Vergleichsbeispiel 6

Die Trennelemente für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen wurden unter Verwendung von glasartigem Kohlenstoff mit einer Dichte von 1,5/cm³ hergestellt, und die Trennelemente wurden hinsichtlich der Dichte, der Gasdurchlässigkeit und der Rinnenbildungsfähigkeit in derselben Weise wie in Beispiel 1 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

	Vergleichsbeispiele
	6
Brenntemperatur (°C)	Kein Brennen
Dichte	1,5
Stickstoffgasdurchlässigkeit ($\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}\text{atmN}_2$)	1×10^{-7}
Rinnenbildungsfähigkeit	Rinnenbruch während der Rinnenbildung

Industrielle Anwendbarkeit

5

Die vorliegende Erfindung stellt ein Trennelement für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, eingefügt zwischen den Gasdiffusionselektroden der Brennstoffzelle, welches auf mindestens einer Seite eine Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases aufweist, wobei das Trennelement aus Kohlenstoffkompositmaterial besteht, umfassend (a) ein expandiertes

10

Graphitpulver und (b) ein thermoplastisches Harz oder ein wärmehärtbares Harz oder ein gebranntes Produkt des wärmehärtbaren Harzes, und das expandierte Graphitpulver (a) in der Komponente (b) dispergiert ist, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm haben, bereit. Das Trennelement für

15

Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen der vorliegenden Erfindung ist leichtgewichtig, kann leicht mit Rinnen versehen werden und besitzt eine hohe Gas-Sperrschicht-Eigenschaft.

96 922 230.6

NISSHINBO INDUSTRIES, Inc.

03972-97

5

PATENTANSPRÜCHE

1. Trennelement für eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, eingefügt zwischen Gasdiffusi-
onselektroden der Brennstoffzelle, welches auf mindestens einer Seite eine Rinne für die
Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases aufweist, wobei das Trennelement
aus Kohlenstoffkompositmaterial besteht, umfassend (a) ein expandiertes Graphitpulver
und (b) ein thermoplastisches Harz oder ein wärmehärtbares Harz oder ein gebranntes Pro-
dukt des wärmehärtbaren Harzes, und das expandierte Graphitpulver (a) in der Komponen-
te (b) dispergiert ist, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurch-
messer von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des
expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm haben.
2. Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoff-
zelle, welches das Mischen eines wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes und ei-
nes expandierten Graphitpulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren
Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen
des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das
Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C
unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials und das anschließende Bilden einer Rinne
für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite
des Kohlenstoffkompositmaterials umfaßt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Mengenverhältnis des expandierten Graphitpul-
vers und des wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes 10 - 1000 Gewichtsteile des
Harzes pro 100 Gewichtsteile des expandierten Graphitpulvers beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoff-
zelle, welches das Mischen eines wärmehärtbaren Harzes und eines expandierten Graphit-
pulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 -
12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpul-

vers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C und das Brennen des geformten Materials bei 700 - 3000°C in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre unter Erhalt eines Kohlenstoffkompositmaterials und das anschließende Bilden einer Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite des Kohlenstoffkompositmaterials umfaßt.

5
10
15
5. Verfahren zur Herstellung eines Trennelements für eine Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle, welches das Mischen eines wärmehärtbaren Harzes und eines expandierten Graphitpulvers, wobei das expandierte Graphitpulver einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 12 μm aufweist und mindestens 80 % der gesamten Teilchen des expandierten Graphitpulvers Teilchendurchmesser von 0,1 - 20 μm aufweisen, das Formen der resultierenden Mischung bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C unter Erhalt eines geformten Materials und das Bilden einer Rinne für die Zufuhr eines Oxidationsmittels oder eines Brenngases auf mindestens einer Seite des geformten Materials und das anschließende Brennen des geformten Materials bei 700 - 3000°C in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre umfaßt.

20
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei das Mengenverhältnis des expandierten Graphitpulvers und des wärmehärtbaren oder thermoplastischen Harzes 10 - 1000 Gewichtsteile des Harzes pro 100 Gewichtsteile des Graphitpulvers beträgt.

25
7. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5, wobei das Brennen in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre bei 1000 - 2500°C durchgeführt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)